

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02043951 A**

(43) Date of publication of application: **14.02.90**

(51) Int. Cl.

**B01J 23/56**  
**B01D 53/36**

(21) Application number: **01093045**

(22) Date of filing: **14.04.89**

(30) Priority: **14.04.88 JP 363 9031**  
**14.04.88 JP 363 9031**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI KAGAKU  
KOGYO CO LTD**

(72) Inventor: **KITAGUCHI SHINYA  
TSUCHIYA KAZUO  
OHATA TOMOHISA**

(54) **CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND  
PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst for purifying exhaust gas excellent in durability and purifying capacity by coating a honeycomb carrier of a monolithic structure with cerium oxide stabilized with zirconia or zirconia, yttria and calcia and a platinum group metal based on rhodium.

CONSTITUTION: A honeycomb carrier having a monolithic structure is coated with a catalyst composition consisting of cerium oxide stabilized with zirconia (1) or zirconia, yttria and calcia (2), refractory inorg. oxide such as activated alumina, silica or titania and 0.02-2.0wt.% of rhodium and

or, said rhodium and 0-10wt.% of platinum or palladium. The catalyst for purifying exhaust gas thus prepared shows excellent durability even under a condition of a high temp. oxidation atmosphere and also shows high purifying capacity to the harmful component in the exhaust gas at low temp.

COPYRIGHT: (C)1990.JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-43951

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月14日

B 01 J 23/56  
B 01 D 53/363 0 1 A  
1 0 4 A8017-4C  
8516-4D

審査請求 未請求 請求項の数 22 (全16頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化用触媒およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-93045

⑰ 出 願 平1(1989)4月14日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)4月14日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-90310

㉑ 昭63(1988)4月14日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭63-90311

⑳ 発 明 者 北 口 真 也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉑ 発 明 者 土 谷 一 雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉒ 発 明 者 大 幡 知 久 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉓ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

排ガス浄化用触媒およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. (a) シルコニアまたは(b) シルコニアとイットリアおよびカルシアよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものによって安定化されたセリウム酸化物~~酸化物~~、耐火性無機酸化物、触媒組成物当り0.02～2.0重量%のロジウムおよび触媒組成物当り0～1.0重量%の白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の白金族金属よりなる触媒組成物をモノリス構造を有するハニカム担体に被覆せしめてなる排気ガス浄化用触媒。

2. 安定化セリウム酸化物が60～200 m<sup>2</sup>/gの高表面積なジルコニウムの酸化物または水酸化物に(i) セリウム塩または(ii) セリウム塩とイットリウム塩およびカルシウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の塩溶液を含有させ、乾燥後に焼成して得られるものである請求項1記載の触媒。

3. 安定化セリウム酸化物はセリアとして10

～50重量%の範囲で含有されてなり、X線回折スペクトルチャートがセリウム酸化物の結晶ピークを示さないものである請求項1記載の触媒。

4. 安定化セリウム酸化物が空気中で900℃の温度で10時間焼成後のX線回折スペクトルチャートにおいてジルコニアの正方晶のピークを示し、実質的にセリウム酸化物を固溶してなり、かつ(a) シルコニアまたは(b) シルコニアとイットリアおよびカルシアよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものとの相転移が正方晶に安定化されてなる請求項3に記載の触媒。

5. 触媒組成物中に安定化セリウム酸化物が10～30重量%含有されてなる請求項1記載の触媒。

6. ロジウムは安定化セリウム酸化物および耐火性無機酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種に担持されてなる請求項1記載の触媒。

7. 耐火性無機酸化物が活性アルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである請求項1記載の触媒。

議。

8. 耐火性無機酸化物が活性アルミナである請求項7に記載の触媒。

9. 活性アルミナがセリウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、ジルコニウム、鉄、バリウム、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物を含有してなる請求項8記載の触媒。

10. 安定化セリウム酸化物はジルコニアにより安定されたものである請求項1記載の触媒。

11. 安定化セリウム酸化物が表面積60~200  $\text{m}^2/\text{g}$ のジルコニアにセリウム塩を含有させ、かつ焼成して得られるものである請求項10記載の触媒。

12. 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の白金族金属の量が触媒組成物に対して0.001~5重量%である請求項1記載の触媒。

13. ロジウムは耐火性無機酸化物に対して1~20重量%担持されてなる請求項6記載の触媒。

ム、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物を含有してなる請求項18記載の触媒。

20. ロジウムが担持された耐火性無機酸化物が0.5~20  $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する凝集粒子の形で触媒組成物中に含有されてなる請求項6記載の触媒。

21. 触媒組成物の担持量は担体1g当たり50~300%の割合である請求項1記載の触媒。

22. 触媒組成物当たり0.02~2重量%のロジウムを担持させて得られる耐火性無機酸化物、(a)ジルコニアまたは(b)ジルコニアとイットリアおよびカルシアよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものによって安定化されたセリウム酸化物および触媒組成物当たり0~10重量%の白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の白金族金属を担持させて得られる耐火性無機酸化物粒子よりなる触媒組成物の水性スラリーを、モノリス構造を有するハニカム担体に装填し、ついで該装填担体を乾燥することよりなる排気ガス

14. さらにロジウムが担持されている耐火性無機酸化物を含有してなる請求項1記載の触媒。

15. 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の白金族金属はロジウム担持耐火性無機酸化物および安定化セリウム酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものに担持されてなる請求項1記載の触媒。

16. 白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の白金族金属はロジウム担持耐火性無機酸化物、安定化セリウム酸化物およびロジウム非担持耐火性無機酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものに担持されてなる請求項14記載の触媒。

17. ロジウム非担持耐火性無機酸化物が活性アルミナおよびシリカよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである請求項14記載の触媒。

18. 耐火性無機酸化物が活性アルミナである請求項17記載の触媒。

19. 活性アルミナがセリウム、イットリウム、ランタン、ネオジム、ジルコニウム、鉄、バリウ

ム、ニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物を含有してなる請求項18記載の触媒。

2. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、排気ガス浄化用触媒に関するものである。詳しく述べると、本発明は、自動車等の内燃機関からの排気ガス中に含まれる有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を同時に除去する排気ガス浄化用触媒に関するものであり、特に高温酸化雰囲気のような厳しい条件下で使用されても優れた耐久性を有し、かつ上記有害成分に対し、低温での高い浄化性能を有する排気ガス浄化用触媒に関するものである。

(従来の技術)

従来、自動車のような内燃機関から排出される排気ガスの浄化触媒は多数提案されており、現行では、CO、HCおよび $\text{NO}_x$ を同時に除去する三元触媒が主流となってきた。

上記の三元触媒は、アルミナ、ジルコニア等の耐火性無機酸化物粉末に白金(Pt)、パラジウム

(PJ)、ロジウム(Rh)等の活性成分を単独あるいは組み合わせて分散担持してなる触媒組成物をコーゾーライト等のモノリス担体に被覆せしめてなるものが一般的である。それらのうち、ロジウムを含んだ白金族金属を活性アルミナに高分散に担持しかつ酸化セリウム(セリア)を触媒組成物中に含有するものが優れた浄化能を有するとされている。

さらに、触媒活性成分の貴金属の触媒作用を促進させたり、安定化させるために希土類化合物、第Ⅷ族化合物、アルカリ金属化合物、アルカリ土類化合物などから選ばれたものが、助触媒成分として触媒組成物に添加されている。中でも希土類化合物の酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )の助触媒効果は著しく広く一般的に用いられている。

一般にロジウムは $\text{NO}_x$ の浄化能と共に低温着火性能に大きく寄与する貴金属成分である。しかしながら、高温酸化雰囲気のような厳しい条件下においては、ロジウムがアルミナ中に拡散して活性低下を起こしたり(J. Catal., 50, 407(1977)

ム、カルシウムおよびマグネシアと同様に希土類元素の全てがジルコニウムを安定化させることが可能としているが触媒としての使用における希土類元素の助触媒効果については未だ不明である。

ジルコニアは、本分野においては、触媒組成物の比表面積等の物性の安定を目的として使用されることが多いが白金族金属の担持基材として使用した例としては、特公昭57-29,215号および特開昭57-153,737号等に各種提案されている。

ジルコニアは、白金族金属の担持基材として優れた特徴を有しながらも、熱劣化が大きく、高温での耐久においては、大巾な活性低下を招くものである。またジルコニアを熱的に安定な焼結体として使用する例も特公昭57-2,382号に開示されているが、熱的に安定なジルコニア焼結体は、白金族金属ならびにセリア等の触媒成分との結合力が弱く、活性成分の粒子成長、ならびに結晶成長を招き易く、その結果として耐熱、耐久性に劣った触媒となる。

参照)、ロジウムがセリアと好しくない相互作用を起こすことが知られている。例えば、特開昭60-111,117号においてロジウムの活性を制御することによってロジウムとアルミナの相互作用が小さくなることが開示されている。しかし、上記手法においては湿式還元等の複雑な工程が必要とされ、しかもロジウムとセリアの相互作用を抑制するには、充分でないことが従来によって確認されている。また、触媒組成物中にセリアを含有せしめる方法としては、活性アルミナ等に含浸担持するか、あるいはセリウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩等のバルク状態で投入する方法が知られている。しかしながら、活性アルミナ等に担持した場合はセリアの粒子成長が起こりやすく耐熱性に問題があり、バルクで投入する場合は、多くのセリアの使用量が必要とされ高価格になるばかりかロジウムとの接触が多くなり好しくない相互作用により活性低下をきたすという問題があった。また特開昭60-171,223号、特開昭62-168,544号では、ジルコニアの安定化剤としてイットリウ

したがって、本発明の目的は新規な排気ガス浄化用触媒およびその製造方法を提供することにある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の他の目的は、高温酸化雰囲気のような厳しい条件下で使用されても優れた耐久性を有しかつ排気ガス中に含有される有害成分に対し、低温での高い浄化性能を有する排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、鋭意研究の結果、上記目的は、(a)ジルコニアまたは(b)ジルコニアとイットリアおよびカルシアよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものによって安定化されたセリウム酸化物、耐火性無機酸化物、触媒組成物当り0.02～2.0重量部のロジウムおよび触媒組成物当り0.1～1.0重量部の白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の白金族金属よりなる触媒組成物をモノリス構造を有するハニカム载体に被覆せしめてなる排気ガス浄化用触媒によ

達成されることを見いだした。

本発明によれば、ロジウムをアルミナ等の耐火性無機酸化物上に高温まで担持して、かつその平均粒径を0.5～20 μmの比較的大きい凝集粒子に調整し、触媒組成物中に含有させることによりロジウムの耐久性能が飛躍的に向上することを見出した。

更に高表面積なジルコニアあるいはジルコニウム水和物上にセリアを分散担持することによって優れた耐熱性と助触媒効果を有した非晶質なセリア化合物が得られ、かつこの非晶質なセリアはロジウムとの相互作用が小さいことも知見した。そして、このようにして得られたロジウム高濃度担持無機酸化物と、ジルコニアによって安定化されたセリアを含有する触媒組成物は高温酸化雰囲気のような厳しい条件下で使用されてもロジウムの好しくない相互作用が抑制され優れた耐久性と低温活性を有することを見出し本発明を完成するに至ったのである。

本発明で使用する触媒組成物は、(a)ジルコニ

20重量%を超えると初期性能の低下や使用中にロジウムの粒子成長を起しやすくなる。また、耐火性無機酸化物とロジウムとの相成物は0.5～20 μm、好ましくは1～10 μmの比較的大きい平均粒子径を有した凝集粒子に調整された形で触媒組成物中に分散させることにより排気ガス浄化反応の効率を阻害することなく、ロジウムと耐火性無機酸化物あるいは助触媒物質との相互作用や反応を緩和することが出来る。

使用される耐火性無機酸化物としてはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等が挙げられるが、アルミナ、特に $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ の結晶形を有した活性アルミナの使用が好ましい。

ロジウムを含んだ白金族金属の担持方法としては、通常の含浸法が使用でき特定はされない。例えば、硝酸ロジウム、塩化ロジウム、硫酸ロジウム等のロジウム塩水溶液と耐火性無機酸化物粒子を充分混合しその後乾燥、焼成することにより容易に耐火性無機酸化物との相互作用の小さい組成物(a)が得られる。焼成温度は300～700℃、

または同ジルコニアとイットリアおよびカルシアよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものによって安定化されたセリウム酸化物、耐火性無機酸化物、ロジウムおよび必要により白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の白金族金属よりなるものであり、ロジウムまたはロジウムおよび白金族金属は安定化セリウム酸化物 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ および/または耐火性無機酸化物 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に担持されてなるものである。

ロジウムの担持量は、触媒組成物に対して0.02～2.0重量%、好ましくは0.1～1.0重量%である。

ロジウムの担持方法としては、安定化セリウム酸化物 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ および耐火性無機酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種に担持されてなるが、好ましくは、耐火性無機酸化物に対して1～20重量%の高い濃度で担持される。

すなわち、1重量%未満では通常の高分散状態に近く、アルミナ等の耐火性無機酸化物との相互作用が大きくなり好しい耐久性が得られず、また

好ましくは400～600℃である。

本発明の第2の特徴であるジルコニアによって安定化されたセリウム酸化物組成物は60～200  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは80～200  $\text{m}^2/\text{g}$ の高表面積なジルコニア微粒子あるいは水酸化ジルコニウム等の非晶質なジルコニウム水和物にセリウム塩溶液を含浸して、その後乾燥し400～700℃、好ましくは500～600℃の温度で焼成することによって得られる。セリウム塩としては、硝酸セリウム、硫酸セリウム、炭酸セリウム、酢酸セリウム、プロピオン酸セリウム、乳酸セリウム等がある。

ジルコニアによって安定化されたセリウム酸化物組成物におけるセリアの含有量は10～50重量%、特に20～30重量%の範囲であることが好ましい。すなわち、20～30重量%であると、均一にセリアが分散してなる組成物が得られる。

その他のジルコニア安定化セリウム酸化物組成物全体の製造としては、セリウム塩とジルコニウム塩を混合させることによっても同様のジルコニ

ア安定化セリウム酸化物粉体の製造は可能である。

得られたジルコニア安定化セリウム酸化物組成物粉体は、X線回折の結果から、結晶形態としては、ジルコニアのみの結晶構造を示すものであり、該粉体の空気中900℃で10時間焼成後の結果は、ジルコニアの正方晶のピークのみを示し、セリアを含有しないジルコニア粉体が単独品のピークを示すのに比べて、セリアによって正方晶に安定化されたものである。特に400～700℃の焼成が好ましい。

また、比表面積の測定においても、空気中900℃で10時間焼成後において、セリアを含有しないジルコニア粉体の場合が10m<sup>2</sup>/g以下であるのに比べて、セリアを7～40モル含有してなるジルコニア安定化セリウム酸化物組成物粉体は、30m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有しており、熱的に安定化されたものである。

ここでジルコニア源として、熱処理してなる比表面積が60m<sup>2</sup>/g未満のジルコニアの焼結体等を用いた場合、X線回折においては、セリアとジ

ルコニアの相方の結晶構造が確認され、固溶体は得られない。

また、ジルコニア安定化セリウム酸化物組成物のセリア量をジルコニアに対して10重量モルにするると950℃で10時間焼成後において一部ジルコニアの単独品のピークが確認され、一方50重量モル超過にするるとセリアのピークが表われる。

該ジルコニア安定化セリウム酸化物はさらにイットリアおよび/またはカルシアにより安定より安定化されればより優れた効果が得られる。該ジルコニアおよびイットリアおよび/またはカルシアで安定化されたセリウム酸化物組成物中のイットリアまたはカルシアの含有量は0.5～15重量モル、好ましくは1～5重量モルである。該安定化セリウム酸化物組成物は、得られた組成物のX線回折の測定において、セリアの結晶ピークが検出されないことによって<sup>（特許）</sup>イットリアおよび/またはカルシアによる安定化はジルコニア酸化物または水和<sup>（特許）</sup>物<sup>（特許）</sup>される。セリウム塩を含有させる素ある<sup>（特許）</sup>

はその前後にイットリウムおよび/またはカルシウム塩を含有させ、乾燥後、焼成すればよい。その温度は400～700℃、好ましくは500～600℃である。

本発明にかかる安定化されたセリウム酸化物は、900℃以上の高温酸化雰囲気さらした後もセリア及び、イットリウム又はカルシウムの酸化物の結晶ピークは確認されず主に正方晶のジルコニアのピークが検出されるのみである。

これは、セリウムがイットリウム又はカルシウムと共にジルコニアに固溶化されているか、もしくはジルコニア粒子間に分散良く微細な形で担持されてるものと思われる。

また、添加されるイットリウム及びカルシウムの効果としては、ジルコニアの安定化効果と共に、イットリウムの添加によりセリアの酸化状態が変化することが本発明者等によって確認された。即ち、XPS（X線光電子分光法）の測定の結果、イットリウムの添加によりCeの酸化数の増加が見られ、セリアの表面に活性な酸素種が生成されたと推定

される。

このようにして得られた安定化されたセリウム酸化物は、燃焼組成物全体の10～80重量モルの範囲で、好ましくは20～40重量モルの範囲で含有され、白金族金属と共存させることによって優れた内燃機関の排ガス浄化用触媒が得られる。

前記のようにロジウムは、ジルコニアまたはジルコニアおよびイットリアで安定化されたセリウム酸化物組成物<sup>（特許）</sup>および/または耐火性無酸型<sup>（特許）</sup>触媒<sup>（特許）</sup>に担持されるが、この他にロジウムを担持していない耐火性無酸型<sup>（特許）</sup>触媒<sup>（特許）</sup>を燃焼組成物中に配合してもよい。このように耐火性無酸型<sup>（特許）</sup>触媒<sup>（特許）</sup>としては、酸化アルミナ、シリカ等の高表面積な耐火性無酸型<sup>（特許）</sup>触媒<sup>（特許）</sup>を燃焼組成物に含有させることによりガス拡散等の物理的効果が得られることや耐火性無酸型<sup>（特許）</sup>触媒<sup>（特許）</sup>に希土類元素あるいは鉄、クロム、マンガン、ニッケル等の準金属元素やロジウム以外の白金族金属を担持含有させることにより更に浄化能の向上が得られる。

また、ロジウム以外の白金族金属は必要に応じて

て、ロジウムを担持した耐火性無機酸化物、ジルコニアまたはジルコニア-イットリア安定化セリウム酸化物およびロジウムを担持していない耐火性無機酸化物の少なくともいずれか一つに担持させることができる。その担持量は0~10重量%、好ましくは0.001~5重量%、最も好ましくは0.5~2.0重量%である。その担持方法は、ロジウムの場合と同様である。

このようにして得られた各組成物をボールミル等を用いて水性スラリーとし一体構造体、例えばハニカム担体にワッシュコートしてその後乾燥し必要により焼成して完成触媒とする。その焼成温度は100~700℃、好ましくは150~500℃である。

本発明で使用する一体構造体を有するハニカム担体としてはコージュライト、ムライト、α-アルミナ等のセラミック担体およびステンレスまたはFe-Cr-Al合金等のメタルモノリス担体が挙げられる。該担体1gに対する触媒組成物の担持量は50~300g、好ましくは100~250gである。

#### 実施例2

実施例1において、硝酸セリウムの量を100gに変えた以外は実施例1と同様にして試料a2を得た。

#### 比較例3

実施例1において硝酸セリウムの量を200gに変えた以外は実施例1と同様にして試料cを得た。

#### 実施例3

比表面積90m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)5gをロジウム0.5gを含有する塩化ロジウム水溶液に含浸した。その後元分乾燥した後500℃で1時間焼成してロジウム含有アルミナを得た。

次に白金2.5gを含有する塩化白金酸水溶液を比表面積155m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)200gに含浸して乾燥焼成して白金含有アルミナを得た。このようにして得られた2種類の粉体、および実施例1と同様にして得られたセリウム化合物100gをボールミルで20時間湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。断面積1

#### (実施例)

以下、実施例にて本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

硝酸セリウム[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]50gを溶解した水溶液100mlを比表面積92m<sup>2</sup>/gを有するジルコニア酸塩子(第一希元素酸塩)50gに含浸せしめ、混合し元分乾燥後500℃で1時間焼成した(試料a1とする)。

#### 比較例1

実施例1において、ジルコニアのかわりに比表面積155m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-アルミナ)を使用した以外は実施例1と同様にして試料aを得た。

#### 比較例2

実施例1において比表面積45m<sup>2</sup>/gのジルコニアを使用した以外は実施例1と同様にして試料bを得た。

インチ平方当たり約400個のセルを有するコージュライト製モノリス担体(内径33mm×長さ76mm)を上記スラリーに浸漬し取り出した後、セル内の过剩スラリーを真空空気でブローしてその後乾燥して触媒3を得た。この触媒のコーティング層をElectron Probe Micro Analysis(EPMA)によって3000倍の倍率で白金、ロジウムの分布写真を撮るために300倍所撮影し分析したところ、ロジウム含有アルミナが平均粒子径3μmで分散していたが、白金は炭素原子として全く検出されなかった。ケイ素X線で測定した結果、触媒3は1個当たりP:0.081g、Ru:0.016gおよびCeO<sub>2</sub>:0.90g含有していた。

#### 実施例4

比表面積155m<sup>2</sup>/gのアルミナ(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)10gをロジウム0.5g、白金2.5gを含有する塩化ロジウムと塩化白金酸の混合溶液に含浸して乾燥した後、500℃で1時間焼成してロジウム、白金含有アルミナを得た。このようにして得られた粉体と実施例2と同様にして得られたセリウム

化合物 80 g および  $\gamma$ -アルミナ 210 g を、ボールミルで湿式粉碎することにより水性スラリーを調製した。以下実施例 3 と同様にして触媒 4 を得た。この触媒のコーティング層を EPMA で分析したところ、白金及びロジウム含有アルミナは平均粒子径 5  $\mu\text{m}$  で分散していた。なお、触媒担持量を第 1 表に示した。

#### 比較例 4

ロジウム 0.5 g、白金 2.5 g を含有する塩化ロジウムと塩化白金酸の水溶液を純水で希釈して比表面積  $155 \text{ m}^2/\text{g}$  の  $\gamma$ -アルミナ 220 g に含浸して乾燥した後 500℃ で 1 時間焼成した。このようにして得られた粉体と市販の酸化セリウム 80 g をボールミルで湿式粉碎し、以下実施例 3 と同様にして触媒 4 を得た。この触媒のコーティング層を EPMA で分析したところ、白金、ロジウム共に 0.5  $\mu\text{m}$  以上の粒子としては検出されなかった。なお、触媒担持量を第 1 表に示した。

#### 比較例 5

$\gamma$ -アルミナ 100 g を白金 2.5 g を含有する  $\mu$  3.0 g を含有する硝酸パラジウム水溶液を実施例 2 で得られたセリウム化合物 100 g に含浸して乾燥した後 500℃ で 1 時間焼成した。

このようにして得られた 2 種類の粉体と  $\gamma$ -アルミナ 200 g を湿式粉碎して水性スラリーを調製し、その後実施例 3 と同様にして触媒 5 を得た。この触媒のコーティング層を EPMA で分析したところ、ロジウム含有アルミナは平均粒子径 6  $\mu\text{m}$  で分散していた。なお、触媒担持量を第 1 表に示した。

#### 比較例 6

比較例 1 と同様にして得られたセリア含有アルミナ 300 g をボールミルで湿式粉碎し、水性スラリーを調製し、その後実施例 3 と同様にしてウェッシュコートされたモノリス担体を得た。その後 500℃ で 1 時間焼成し塩化パラジウムおよび塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し乾燥後 500℃ で焼成して触媒 1 を得た。この触媒のコーティング層を EPMA で分析したところ、パラジウム、ロジウム共に 0.5  $\mu\text{m}$  以上の粒子としては検出されなかった。なお、触媒担持量を第 1 表に示した。

塩化白金酸水溶液に含浸してその後乾燥焼成して白金含有アルミナを得た。得られた粉体と市販の酸化セリウム 80 g をボールミルで湿式粉碎して水性スラリーを得た。次に  $\gamma$ -アルミナ 120 g に Rh 0.5 g を含有する塩化ロジウム水溶液を含浸しボールミルで粉碎して水性スラリーを得た。このロジウムを含有するスラリーに酸化水素ガスを通しロジウムを固定した。

このようにして得られた 2 種類のスラリーを混合してモノリス担体にウェッシュコートしその後乾燥し 400℃ で 1 時間焼成して完成触媒を得た。この触媒のコーティング層を EPMA で分析したところ、白金、ロジウム共に 0.5  $\mu\text{m}$  以上の粒子としては検出されなかった。なお、触媒担持量を第 1 表に示した。

#### 実施例 5

比表面積  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  の  $\delta$ -アルミナ 5 g をロジウム 0.3 g を含有する硝酸ロジウム水溶液に含浸した。その後充分乾燥した後 500℃ で 1 時間焼成してロジウム含有アルミナを得た。次にパラジ

第 1 表

実施例番号	担体	Pt	Pa	Rh	CeO <sub>2</sub>
実施例 3	3	0.081	—	0.016	0.90
実施例 4	4	0.080	—	0.016	1.15
比較例 4	4	0.082	—	0.016	2.60
比較例 5	5	0.081	—	0.016	2.55
実施例 5	5	—	0.096	0.010	1.43
比較例 6	6	—	0.102	0.010	2.73

(単位は g/個)

#### 実施例 6

実施例 1、2 および比較例 1～3 で得られた 1 号と更に 1000℃ で 10 時間焼成後の各々の試料の X 線回折を測定した。検出されたピークを第 2 表に示す。

また、第 3 表に実施例 1 と比較例 1 の試料および比較のため市販のセリア (比表面積  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を 1000℃ で 10 時間焼成した後の酸素貯蔵能力を調べた。測定方法としては通常の脱通気装置を用いて水中 500℃ で還元後、ヘリウムの流



下酸素のバースを送り各々の試料の酸素消費量を測定することによって行なった。第2表および第3表の結果より本発明によって得られたセラ化合物は1000℃の高温酸化雰囲気さらされた後もセラの結晶成長が起こらず、かつ優れた酸素貯蔵能力を有することがわかる。

第 2 表

試料	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 含有率 (重量%)	500℃150h酸化		1000℃10時間酸化	
		ZrO <sub>2</sub> (母材)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a, b, c), C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	29	ZrO <sub>2</sub> (母材)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (母材), C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	44	ZrO <sub>2</sub> (母材)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (母材), C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
a	29	ZrO <sub>2</sub> (母材)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (母材), C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
b	29	ZrO <sub>2</sub> (母材)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (母材), C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
c	61	ZrO <sub>2</sub> (母材)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	ZrO <sub>2</sub> (母材), C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

第 3 表

試料	Co <sub>2</sub> モル当りの酸素消費量(モル)
1	$9.8 \times 10^{-2}$
a	$0.1 \times 10^{-2}$
市販セラ	$0.2 \times 10^{-2}$

## 実施例7

触媒3～5および比較触媒4～1について、電気予エージング後における触媒性能を調べた。電気予エージングは空気中900℃で20時間という非常に厳しい高温酸化雰囲気で行なった。

触媒性能の評価は電子制御方式のエンジン(4気筒1800cc)を用いて行ない触媒入口ガス温度を200℃から450℃まで熱交換器によって連続的に変化させて、CO、HCおよびNOxの浄化率を調べた。この際の空間速度(S.V.)は90,000hr<sup>-1</sup>であり、平均空燃比をλ/F=14.6に設定し±0.5λ/F、1Hzで振動させながらエンジンを運転した。CO、HCおよびNOxの浄化率が50%になる触媒

入口ガス温度(T50)および450℃における浄化率(%)を第4表に示した。

また、同様にエンジン耐久走行後における触媒性能を調べた。耐久エンジンは電子制御方式のエンジン(8気筒1400cc)を使用し定常運転60秒、減速6秒(減速時には燃料がカットされて触媒は高温酸化雰囲気と曝される)というモード運転で運転し触媒温度が定常運転で800℃となる条件で50時間触媒をエージングした。

エンジン耐久走行後の触媒性能評価は前記と同じ方法で行ない、その結果を第5表に示した。

第4表および第5表の結果からも本発明に開示する触媒は通常のエンジン走行条件はもちろん高温酸化雰囲気のような厳しい条件下でも劣化の少ない優れた耐久性をもつ触媒であることが明らかである。

第 4 表

触媒No	50%転化温度(℃)			450℃における転化率(%)		
	CO	HC	NO	CO	HC	NO
3	372	375	369	85	83	87
4	365	371	360	88	87	88
4	426	431	422	69	65	71
e	403	410	401	72	70	72
5	355	358	356	97	98	96
f	394	397	399	83	85	82

第 5 表

触媒No	50%転化温度(℃)			450℃における転化率(%)		
	CO	HC	NO	CO	HC	NO
3	341	345	337	92	87	91
4	337	340	335	95	92	93
4	389	393	382	80	77	81
e	372	379	370	83	78	83
5	368	370	368	90	92	88
f	401	405	407	77	81	72

ところ、第1図に示した如くジルコニアの正方形のピークのみが認められた。さらにこの完成後の  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体の比表面積は  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  を有していた。

## 実施例9

セリア13wt%含有してなる  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体を用い、かつ  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体50gと活性アルミナ50gの混合粉体にロジウムを担持せしめた以外は実施例8と同様にして完成触媒を得た。

## 比較例7

セリアとして5.2g含有する硝酸セリウムと、ジルコニアとして14.8g含有する硝酸ジルコニウムと、ロジウムとして0.1g含有する硝酸ロジウムの混合水溶液を比表面積  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する活性アルミナ80gに含浸せしめ、乾燥後空气中500℃にて焼成して触媒組成物を調製した。

この触媒組成物をスラリー化し、実施例8と同様にモノリス担体に被覆担持せしめ、触媒組成物として6.5gを担持して完成触媒を得た。

## 実施例8

硝酸セリウムの水溶液と比表面積  $82 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するジルコニアを混合し、乾燥した後空气中500℃にて2時間焼成して、セリアを26wt%含有してなるジルコニア安定化セリウム酸化物(以下  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  という)粉体を調製した。

次いで、上記  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体20gと比表面積  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  の活性アルミナ80gからなる混合体に、ロジウムを0.1g含有する硝酸ロジウム水溶液を含浸せしめ、乾燥後空气中500℃にて2時間焼成して、触媒組成物を調製した。

この触媒組成物をスラリー化し、横断面が1センチ平方当り約400個のガス流通セルを有する外径3.3mm、長さ7.6mmの円柱状のコージエラト質モノリス担体に被覆担持せしめ、130℃で3時間焼成することにより、触媒組成物を6.5g担持してなる完成触媒を得た。

ここで、セリアを26wt%含有してなる上記  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体の一部を空气中900℃にて10時間焼成した後、そのX線回折の測定をこなった。

## 比較例8

比表面積  $62 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するセリア粉体10と比表面積  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する活性アルミナ60gおよび、比表面積  $82 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するジルコニア粉体30gからなる混合粉体に、ロジウムとして0.1g含有する硝酸ロジウム水溶液を含浸せしめ、乾燥後500℃にて焼成して触媒組成物を調製し、この触媒組成物を実施例8と同様に6.5g担持せしめて完成触媒を得た。

## 比較例9

比表面積  $38 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するジルコニア粉体を用いた以外は、実施例8と同様にして完成触媒を得た。

ここで得られた  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体の空气中900℃での10時間焼成後のX線回折の結果は第2図に示した如く、ジルコニアの単結晶のピークとセリアのピークが共存するものであった。またその焼成後の比表面積は  $98 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

## 比較例10

セリアを7重量%含有してなる  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  を

を用い、かつ  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体 8.0 g と活性アルミナ 2.0 g の混合粉体にロジウムを担持せしめた以外は、実施例 8 と同様にして完成触媒を得た。

ここで、セリアを 7 重量% 含有してなる  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体の空气中 900℃ で 10 時間焼成後の X 線回折の結果は、第 3 図に示した如くジルコニアの単結晶のピークがメインピークとして存在し、一部ジルコニアの正方晶のピークが確認された。またその焼成後の比表面積は  $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 比較例 11

セリアを 5.5 重量% 含有してなる  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体を用い、かつ  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体 1.5 g と活性アルミナ 8.5 g の混合粉体にロジウムを担持せしめた以外は実施例 8 と同様にして完成触媒を得た。

セリアを 8.5 重量% 含有してなる  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体の空气中 900℃ で 10 時間焼成後の X 線回折の結果は第 4 図に示した如くセリアのピークと一部ジルコニアの正方晶のピークが認められた。また、その焼成後の比表面積は  $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

空气中 500℃ において 2 時間焼成してセリアを 2.3 重量% 含有する  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体を調製した。ここで、この  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体は  $9.1 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有していた。

次いで、共沈法で調製した  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体を用いた以外は実施例 10 と同様にして触媒組成物を 9.2 g 担持してなる完成触媒を得た。

#### 実施例 12

$\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体のジルコニア原として  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する非晶質ジルコニアを用いた以外は、実施例 10 と同様にして完成触媒を得た。

#### 比較例 12

比表面積は  $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するジルコニア粉体に硝酸セリウムを含まし、セリアをジルコニアに対して 2.8 重量% 含有する  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体を調製した以外は、実施例 10 と同様にして完成触媒を得た。

#### 比較例 13

セリアを 5 重量%、酸化鉄を 1 重量% 含有してなる比表面積  $12.3 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する活性アルミナ

#### 実施例 10

硝酸セリウムの水溶液と比表面積  $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する水酸化ジルコニウムを混合し、乾燥した後空气中 500℃ にて 3 時間焼成して、ジルコニアに対してセリアを 2.8 重量% 含有してなる  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体と調製した。

次いで、上記  $\text{Ce} - \text{ZrO}_2$  粉体 2.5 g とセリアを 3 重量%、酸化鉄を 1 重量% 含有してなる比表面積  $12.3 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する活性アルミナ 11.5 g からなる混合粉体にロジウムとして 0.2 g 含有する硝酸ロジウムとパラジウムとして 1 g 含有する硝酸パラジウムの混合水溶液を含ませしめ、乾燥後空气中 500℃ にて焼成して触媒組成物を調製した。

この触媒組成物をスラリー化し実施例 8 と同様のモノリス担体に、実施例 1 と同様の方法で再度担持せしめた。ここで触媒組成物は完成触媒として、9.2 g 担持されていた。

#### 実施例 11

硝酸セリウムと硝酸ジルコニウムの混合水溶液をアンモニア水を用いて共沈せしめ、乾燥後、空

11.5 g と比表面積  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する非晶質ジルコニア粉体 1.8 g からなる混合粉体に、セリアとして 7 g 含有する硝酸セリウム、ロジウムとして 0.2 g 含有する硝酸ロジウムおよびパラジウムとして 1 g 含有する硝酸パラジウムを混合せしめ、乾燥後、空气中 500℃ で 2 時間焼成して触媒組成物を調製した。

この触媒組成物を実施例 10 と同様にしてモノリス担体に再度担持せしめ触媒組成物を 9.2 g 担持してなる完成触媒を得た。

以上、実施例 8～12 の触媒と、比較例 7～13 の触媒における各触媒成分の完成触媒 1 g 当たりの担持量を第 6 表にまとめて示した。

表 6

触 媒	完全燃焼 1g 当りの触媒成分の相持量 (g/g)						
	Pd	Rh	CoO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	金担持量
実施例 8	-	0.1	5.2	14.8	-	80	100.1
実施例 9	-	0.1	6.7	43.3	-	50	100.1
比較例 7	-	0.1	5.2	14.8	-	80	100.1
比較例 8	-	0.1	10	30	-	60	100.1
比較例 9	-	0.1	5.2	14.8	-	80	100.1
比較例 10	-	0.1	5.5	74.5	-	20	100.1
比較例 11	-	0.1	12.7	2.3	-	80	100.1
実施例 10	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0
実施例 11	1.0	0.2	11.5	18.9	1.8	107.6	141.0
実施例 12	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0
比較例 12	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0
比較例 13	1.0	0.2	12.6	17.8	1.8	107.6	141.0

トロールユニットに導入して、空燃比 (A/F) を  $\pm 0.5$  A/F、1Hz で振動させながら平均空燃比を連続的に変化させ、この時の触媒入口及び出口ガス組成を同時に分析して、平均空燃比が A/F=15.1 から 14.1 までの CO、HC 及び NO の浄化率を求めた。

上記のようにして求めた CO、HC 及び NO の浄化率対入口空燃比をグラフにプロットして、三元特性曲線を作成し、CO、NO 浄化率曲線の交点 (クロスオーバーポイントと呼ぶ) の浄化率と、その交点の A/F 値における HC 浄化率を求めて、触媒の三元性能の評価基準とした。

また、触媒の低温での浄化性能は、空燃比を  $\pm 0.5$  /F、1Hz の条件で振動させながら、平均空燃比を A/F=14.6 に固定してエンジンを運転し、エンジン排気系の触媒コンバーターの前に熱交換器を取り付けて、触媒入口ガス温度を 200℃ から、500℃ まで連続的に変化させた時の触媒入口及び出口ガス組成を分析して、CO、HC 及び NO の浄化率を求めることにより評価した。

### 実施例 13

次に、実施例 8 から実施例 12 までの触媒と、比較例 7 から比較例 13 までの触媒のエンジン耐久走行法における触媒活性を調べた。

市販の電子制御方式のエンジン (8 気筒 4400 cc) を使用し、各触媒を充填したマルチコンバーターをエンジンの排気系に連設して耐久テストを行なった。エンジンは、定常運転 60 秒、減速 6 秒 (減速時に燃料がカットされて、触媒は、高温酸化雰囲気の厳しい条件に曝される) というモード運転で運転し触媒入口ガス温度が定常運転時 800℃ となる条件で 50 時間触媒をエージングした。

エージング後の触媒性能の評価は、市販の電子制御方式のエンジン (4 気筒 1800 cc) を使用し、各触媒を充填したマルチコンバーターを、エンジンの排気系に連設して行なった。触媒の三元性能は触媒入口ガス温度 450℃、空間速度  $90,000 \text{ hr}^{-1}$  の条件で評価した。この際、外部発振器より 1Hz サイン波型シグナルをエンジンのコン

上記のようにして求めた CO、HC 及び NO の浄化率対触媒入口ガス温度をグラフにプロットし、浄化率が 50% を示す触媒入口ガス温度 ( $T_{50}$ ) を求めて、触媒の低温での浄化性能を評価する基準とした。

以上の触媒性能評価方法により得られた結果を表 7 表に示す。

第7表 エンジン耐久走行後の触媒性能評価結果

試 験 機	三 元 触 媒	低温での浄化性能			
		CO浄化能		HC浄化能	
		CO浄化率 (%)	HC浄化率 (%)	T50 (℃)	T50 (℃)
実施例 8	96.5	92.6	345	349	343
実施例 9	95.8	91.8	351	357	349
比較例 7	50.8	51.2	428	425	436
比較例 8	60.5	58.6	415	416	424
比較例 9	45.6	48.2	424	418	415
比較例 10	72.5	65.8	408	412	401
比較例 11	61.8	57.4	414	417	409
実施例 10	98.1	95.3	342	341	330
実施例 11	98.8	98.2	328	334	319
実施例 12	99.2	96.8	336	343	321
比較例 12	82.8	83.5	421	427	409
比較例 13	85.6	82.1	404	406	409

## 実施例 16

硝酸セリウム ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 5.0 g 及び硝酸イットリウム ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 3.4 g を水 100 ml に溶解し、比表面積  $97 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するジルコニア微粒子 5.0 g に含浸せしめ混合し、充分乾燥後 500℃ で 1 時間焼成した (試料 8 とする)。

## 実施例 17

実施例 16 にて、硝酸イットリウムを 6.8 g 使用した以外は実施例 13 と同様にして、試料 9 を得た。

## 実施例 18

実施例 16 にて、硝酸イットリウムの代りに硝酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 8.4 g を使用した以外は同様の方法を行なって、試料 10 を得た。

## 実施例 19

硝酸セリウム 5.0 g、硝酸イットリウム 3.4 g 及び硝酸カルシウム 8.4 g を水 100 ml に溶解し、実施例 14 と同様のジルコニア 5.0 g に含浸せしめ、混合乾燥後 500℃ で 1 時間焼成した (試料 11 とする)。

第7表より明らかなように、本発明に開示する白金族金属およびセリアが 10～50 重量% の範囲でジルコニアに固溶してなるセリア-ジルコニア化合物を含有せしめてなる触媒は、従来のセリア、ジルコニアを使用した触媒に比べて、非常にすぐれた触媒性能を示した。

以上の結果からも、本発明が提案する触媒は、優れた浄化性能を有すると共に、高温酸化雰囲気のような厳しい条件下でも劣化の少ない優れた耐久性をもつ触媒であることがわかる。

## 実施例 14

硝酸セリウム ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 5.0 g を水 100 ml に溶解し、比表面積  $97 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するジルコニア微粒子 5.0 g に含浸せしめ混合し充分乾燥後 500℃ で 1 時間焼成した (試料 6 とする)。

## 実施例 15

硝酸セリウム 5.0 g 及び硝酸イットリウム ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 1.7 g を水 100 ml に溶解し実施例 14 と同様のジルコニア 5.0 g に含浸せしめ混合し充分乾燥後 500℃ で 1 時間焼成した (試料 7 とする)。

## 比較例 14

実施例 16 にて、比表面積  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  のジルコニアを使用した以外は、実施例 16 と同様にして試料 8 を得た。

## 比較例 15

実施例 17 にて、硝酸セリウムを添加しなかった以外は、実施例 17 と同様にして試料 9 を得た。

## 比較例 16

実施例 16 にて、ジルコニアのかわりに比表面積  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  を有した $\gamma$ -アルミナを 5.0 g 使用した以外は実施例 16 と同様にして試料 1 を得た。

## 実施例 20

(1) 上記実施例 14～19 及び比較例 14～16 で得られた試料 6～11 および 8～1 のセリウム酸化物含有粉体等及び市販高表面積セリア ( $85 \text{ m}^2/\text{g}$ ) を 1000℃ で 10 時間電気炉処理を施し、X線回折及び BET 表面積測定結果を第 8 表に示した。

実施例 14～19 のセリウム酸化物含有粉体は高温処理された後も  $\text{CeO}_2$  の結晶成長が見られず、

かつイットリウム添加により BET 表面積も安定化されていることは明らかである。

(2) 上記試料 8 および 9、試料 i および市販セリウム酸化物について XPS 測定結果を図 5 に示したが、本実施例により得られたセリウム酸化物は通常の Ce の 3d ピークより低結合エネルギー側にシフトが見られる。このように、結合エネルギーが低エネルギー側にシフトするということは、Ce の酸化数が大きくなったことを示し、したがって、イットリウムの添加により酸化状態の増加した Ce が生成したと推定された。

表 8

X 線分析測定結果 (1000℃×10 時間焼成)

試料	組成	輸入 X 線分析ピークの成分および組成	B.E.T. SA (m <sup>2</sup> /g)
6	ZrO <sub>2</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	12.6
7	ZrO <sub>2</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20 : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	17.9
8	ZrO <sub>2</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20 : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	23.1
9	ZrO <sub>2</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20 : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	20.8
10	ZrO <sub>2</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20 : - : CeO <sub>2</sub> 2	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	18.4
11	ZrO <sub>2</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20 : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 : CeO <sub>2</sub> 2	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	22.5
e	ZrO <sub>2</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20 : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	ZrO <sub>2</sub> (単斜晶) CeO <sub>2</sub>	5.4
b	ZrO <sub>2</sub> 50 : - : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4	ZrO <sub>2</sub> (正方晶)	10.3
i	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50 : CeO <sub>2</sub> 20 : Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	$\delta$ , $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub>	54.9
市販 CeO <sub>2</sub>	-	CeO <sub>2</sub>	3.4

## 実施例 2 1

比表面積 150 m<sup>2</sup>/g の活性アルミナ 200 g に白金 1.5 g を含有するソニトロソアンミン白金の硝酸水溶液とロジウム 0.3 g を含有する硝酸ロジウム水溶液の混合液を含浸し、充分に乾燥後空气中 400℃ で 2 時間焼成して白金及びロジウム含有アルミナ粉体を得た。

次に上記の得られた白金含有アルミナと実施例 1 4 にて得られたセリウム酸化物含有粉体 100 g を水及び硝酸と共にボールミリングして水性スラリーを調製した。

得られたスラリーをコージェライト質モノリス担体 (33mmφ×110mmL) に塗布し 130℃ で 3 時間を焼して完成触媒 12 を得た。完成触媒のスラリー塗布量は 150 g/g であった。

実施例 2 2 ~ 2 6, 比較例 1 7 ~ 1 9

実施例 2 1 においてセリウム酸化物含有粉体を第 8 表に示した組成の実施例 1 5 ~ 1 9 と比較例 1 4 ~ 1 6 で得られた粉体を 100 g 使用した以外は実施例 2 1 と同様にして完成触媒 13 ~ 1 7

および 1 ~ m を得た。

## 比較例 2 0

実施例 2 1 において、市販の表面積 81 m<sup>2</sup>/g のセリウム酸化物 100 g を使用した以外は、実施例 2 1 と同様にして、完成触媒 m を得た。

## 実施例 2 7

実施例より得られた触媒 1 2 ~ 1 7 及び比較例より得られた触媒 1 ~ m についてエンジン耐久走行試験における触媒性能を試験した。

耐久エンジンは電子制御方式のエンジン (8 気筒 4400cc) を使用し、定常運転 60 秒、減速 5 秒 (減速時には燃料がカットされ、触媒は高温酸化雰囲気と接される) というモード運転で運転し、触媒温度が定常運転で 900℃ となる条件で 50 時間触媒をニーシングした。

触媒評価は 1800cc、電子制御エンジンをを用いて行ない、200℃ から 450℃ まで熱交換器によって逐次的に酸化させて、CO, HC 及び NO<sub>x</sub> の浄化率が 50% になる触媒入口ガス温度 (T<sub>50</sub>) と 450℃ にける各成分の浄化率を第 9 表に示

した。

第9表よりも本発明に開示する触媒はセリウム  
化合物が安定化されたことにより、高温酸化雰囲気  
のような厳しい条件下でも劣化の少ない優れた  
耐久性をもつ触媒であることが明らかである。

第 9 章

触媒 No	50% 转化温度 (℃)			450℃ 净化率(%)		
	CO	HC	NO	CO	HC	NO
12	358	363	356	88	85	89
13	341	348	338	92	86	93
14	337	341	332	94	86	94
15	329	334	322	95	90	94
16	334	340	329	94	86	94
17	327	331	319	95	90	94
j	389	394	382	79	80	81
k	365	367	360	68	75	69
l	397	403	395	63	72	66
m	403	412	401	72	68	73

エンジン排ガスA/F=14.6±0.5, 1H: 昇温10℃/min

#### 4. 図面の図準を説明

第1図は本発明による船体の一例を示すX線図折図であり、

第2-4図は比較のための地謀の例を示す又韓国所図である。図中の(正)。(星)かこびC。は、以下の事項を示すものである。

(三) ;  $z=0$ , 三方晶のピーク

(Ⅲ) ;  $ZrO_2$  単結晶のピーク

$$C_2 \quad ; \quad C_2O_2 \text{ の } \angle \text{ は } - 7$$

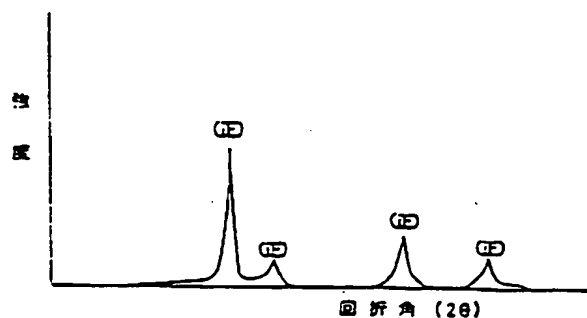
第5図は本発明による結果および比較のための他種で用いられたいりアについての X-ray photoelectric spectroscopy により  $\text{Ce } 3d_{5/2}$  の結合エネルギーを測定した結果を示すチャートである。

庭 訓： 孝 悌

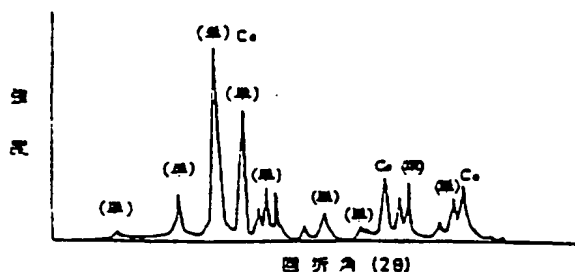
实践；结合二本几第一

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

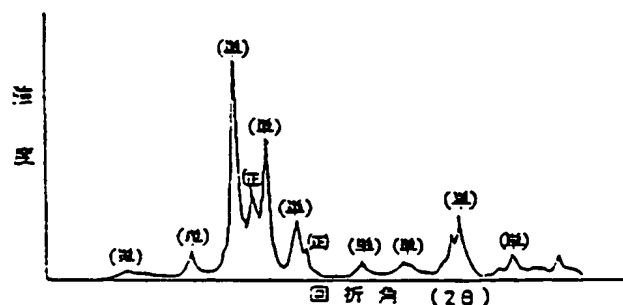
第一圖



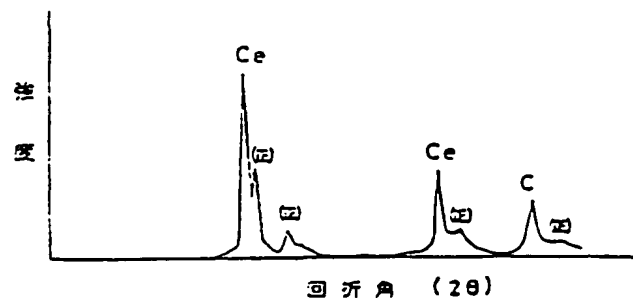
## 第 2 回



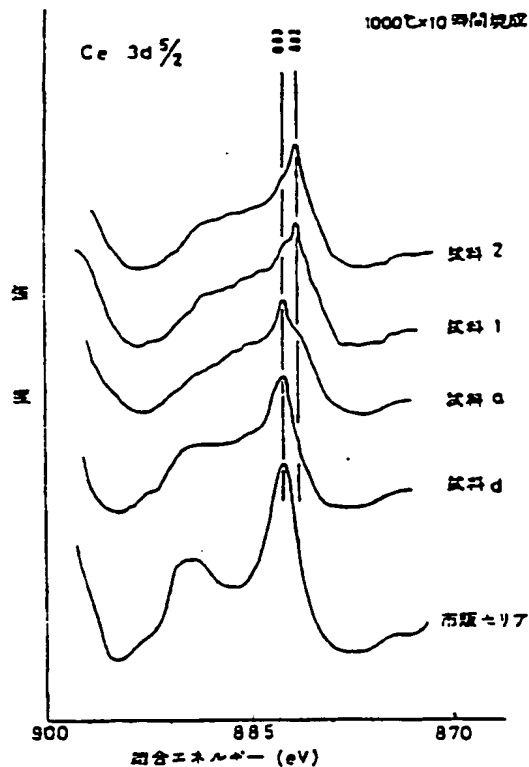
第 3 题



第 4 圖



第5図



平成元年7月10日

特許庁長官 吉田文雄 殿

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第93045号

## 2. 発明の名称

排ガス浄化用触媒およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中央区高船橋4丁目1番1号

(162) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中島 西

(通 信 先)

〒-108

東京都港区三田3丁目11番36号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03-798-7071 (代表)

特許庁  
171

## 4. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

(2) 図 面

## 5. 補正の内容

(1) 明細書第13頁最下行において、

「物(A)が得ら……」を、

「物が得ら……」に訂正する。

(2) 明細書第14頁第10行において、

「……硫酸セリウム、炭酸セリウム……」

を、

「……硫酸セリウム、塩化セリウム、硝酸セリウム、炭酸セリウム……」に訂正する。

(3) 同第16頁第10行において、

「……カルシアにより安定より安」を

「……カルシアにより安」に訂正する。

(4) 同第23頁下から第4行において、

「共に0.5μ以上……」を、

「共に0.5μ以上……」に訂正する。

(5) 同第24頁第13行において、

「……共に0.5μ以上の……」を、

「……共に0.5μ以上の……」に訂正する。

(6) 同第45頁第9行において、

「……実施例13と同……」を、

「……実施例16と同……」に訂正する。

(7) 同第47頁第3行において、

「……試料No.8および……」を、

「……試料No.6, 8および……」に訂正する。

(8) 同第48頁第9表「試料市販CeO<sub>2</sub>の最大X線回折ピークの成分および結晶系」の欄において、「CoO<sub>2</sub>」を「CeO<sub>2</sub>」に訂正する。

(9) 同第49頁最下行において、

「……同様にして完成触媒……」を、

「……同様にして順次完成触媒……」に訂正する。

(10) 第5図を別紙の通り訂正する。



